Die Valenzbeanspruchung der Doppelbindung durch die Estergruppen in verschiedenen Zimmtsäureestern.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Friedrich Baltzer

aus Rostock.

1931.

Die Valenzbeanspruchung der Doppelbindung durch die Estergruppen in verschiedenen Zimmtsäureestern.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Friedrich Baltzer

aus Rostock.

1931.

Referent: Priv. Doz. Dr. Bachér.
Korreferent: Prof. Dr. Stoermer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

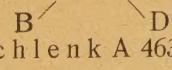
Theoretischer Teil.

Die ungleichwertige Valenzbeanspruchung durch verschiedene organische Molekülgruppen — wie Methyl, Aethyl, Phenyl —, die in der Strukturlehre nicht zum Ausdruck kommt, ist in den letzten Jahren immer mehr Gegenstand zahlreicher Versuche geworden, die der Verfeinerung der Valenztheorie dienen sollten. Sie sollten einen Einblick in den Feinaufbau der organischen Moleküle gestatten, insbesondere in die Gruppierung und Verteilung der wirksamen Kräfte in der Molekel.

Die Inangriffnahme dieser Aufgabe erfolgte von den verschiedensten Seiten mit ebensoviel Methoden. Alle Autoren bis auf Braun[1]) und Auwers[2]), die die Haftfestigkeit der organischen Gruppen untersuchten, legten die Doppelbindung in einfacher oder konjugierter Form als den Ort zugrunde, an dem die Valenzbeanspruchung durch Gruppen meßbar ist. Sie verknüpften die organischen Gruppen direkt mit einer Doppelbindung, so daß diese der Valenzbeanspruchung direkt ausgesetzt war und sie nach Möglichkeit allein zu befriedigen hatte. Diese Inanspruchnahme der Valenzkräfte der Doppelbindung, sei sie einseitig oder nach beiden Seiten erfolgt, muß notwendig eine Schwächung der Aktivität zur Folge haben, die sich irgendwie meßbar erfassen lassen muß. Da das Messungsergebnis unmittelbar einen Schluß auf die Ursachen gestattet, erscheint auf diese Weise die mehr oder minder quantitative Bestimmung der Valenzbeanspruchung organischer Gruppen möglich.

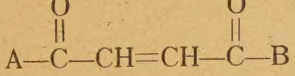
Die bestehenden Methoden unterscheiden sich durch die Art, in der die veränderte Aktivität der Doppelbindung gemessen wird. Es gibt im wesentlichen 5 Methoden. Es sind dies:

1. Schlenk, Anlagerung von Alkalimetallen an die Doppelbindung, wobei je nach den Substituenten entweder beide Orte der Doppelbindung oder nur einer unter Bildung dimolekularer Verbindungen abgesättigt werden.

Grundkörper:  A,B,C,D org. Gruppen.

Literatur: Schlenk A 463. A 464 (1928); sowie vorhergehende Arbeiten.

2. Conant, Reversible und irreversible Reduktion mit Reduktionsmitteln, deren Wasserstoffkonzentrationskurve bekannt ist.

Grundkörper:  A,B org. Gruppen.

---

[1]) v. Braun, Haftfestigkeit org. Gruppen B 63, 2207 (1930), 7. Mitteilung sowie vorhergehende Arbeiten.

[2]) v. Auwers A 462, 104 (1928), und vorhergehende Arbeiten.

Literatur: C Generalregister 1925—1929, 353 Reversible und irreversible Reduktion organischer Verbindungen.

3. Burton, Verlagerung der Doppelbindung unter dem Einfluß organischer Gruppen.

Grundkörper:

$A—CH_2—CH=CH—B$

bzw. $A—CH=CH—CH_2—B$ A,B org. Gruppen.

Literatur: Soc. 455, 1929 und vorhergehende Mitteilungen.

4. Burton, Beeinflussung der Angriffsstellen einer Reduktion an konjugierten Doppelbindungen durch Anlagerung organischer Gruppen (Hydrierung in 1,4 oder 1,2 Stellung.)

$$\begin{array}{cccccc} A— & C= & C— & C= & C— & F \\ & | & | & | & | & \\ & B & C & D & E & \end{array}$$

A,B,C,D,E,F org. Gruppen.

Literatur: Soc. 1929. 2022—27 sowie vorhergehende Arbeiten über konjugierte Doppelbindungen.

5. Taipale, Reduktionsgeschwindigkeit der Azine mit Pd-Katalysator, wobei die Affinität der >C=N- Bindung zum Wasserstoff als ein Maß für die von der jeweiligen Belastung des Kohlenstoffatoms durch die Gruppen A, B, C, D abhängige Ungesättigtheit dieses C-Atoms angesehen wird.

Grundkörper: $\begin{array}{ccccc} & A & & & C \\ & \diagdown & & & \diagup \\ & & C=N—N=C & & \\ & \diagup & & & \diagdown \\ & B & & & D \end{array}$ A,B,C,D org. Gruppen

Literatur: C 1926 II 1025 und vorhergehende Arbeiten.

Es fehlen hier die Bestimmungen der Gruppen —CO.R und —COOR. Wohl sind hier und dort Angaben zu finden über Reduktion von ungesättigten Ketonen zu dihydro- oder dimolekularen Produkten mit Angabe der erhaltenen Prozente.[3]) Leider fehlt aber hier der notwendige einheitliche Gesichtspunkt, der nötig ist, um die Ergebnisse für unsere Zwecke genügend auswerten zu können. Immerhin geben sie einen gewissen Anhalt.

Da über die Gruppe —COOR nichts zu finden war, wurde es unternommen, diese empfindliche Lücke auszufüllen und so die Schaffung eines orientierenden Gesamtbildes über die Valenzbeanspruchung organischer Gruppen zu ermöglichen.

Am geeignetsten schien die Zugrundelegung der Zimmtsäureester mit dem Ziel ihrer dimolekularen Reduktion durch Kalium oder Wasserstoff.

Grundkörper: $C_6H_5—CH=CH—R$

R=COOX, X = org. Gruppen.

Den Versuchen lag folgende Arbeitshypothese zu Grunde:

Eine Doppelbindung wird durch Anlagerung von organischen Radikalen aufgelockert. Dasjenige Radikal, das die stärkste Valenzbeanspruchung zeigt, wirkt am stärksten auflockernd. ($(C_6H_5)_2CH_3$ H) Dies macht sich dadurch bemerkbar, daß bei Anlagerung von K oder H diese zuerst an das am stärksten aufgelockerte C-Atom gehen. Sowie die Anlagerung erfolgt ist, befindet sich die Molekel im

---

[3]) Harries und Eschenbach B 29, 383 (1896)
Houben-Weyl II S. 262 f. Leipzig 1922.

Zustand eines freien Radikals, denn die Doppelbindung ist einseitig abgesättigt. Die Folge ist die sofortige Anlagerung eines zweiten K oder H, oder es erfolgt hier der Brückenschlag zu einer zweiten gleichartigen Molekel d. h. Bildung eines dimolekularen Produktes; in unserem Falle zu Estern der $\beta\beta$-Diphenyladipinsäure bezw. der $\alpha\alpha$-Dibenzylbernsteinsäure, [4]) je nach dem welche Gruppe überwiegt, C_6H_5 oder COOX. Sind die Einflüsse beider gleich, so treten 2 Wasserstoffatome gleichzeitig an die Doppelbindung heran und die Bildung eines dimolekularen Produktes ist unmöglich, erst die Differenz der Einflüsse ermöglicht dessen Bildung, und zwar umso mehr, je größer die Differenz. Damit wird der Prozentsatz an dimolekularem Produkt zu dem unmittelbaren Ausdruck für die Größe der Differenz zwischen dem an der Doppelbindung erkennbaren Einfluß der Gruppen C_6H_5 und R=COOX. Jedoch sei gesagt, daß bei weitem nicht jede Methode hierzu brauchbar ist, da nur wenige das gleichzeitige Auftreten von monomolekularem und dimolekularem Reduktionsprodukt gestatten, was hier Voraussetzung ist.

Die Anlagerung von Kalium an Zimmtsäureester.

Die Durchführung unserer Arbeitshypothese stieß bei diesen Versuchen sofort auf Hindernisse, die später das Verlassen dieses Weges notwendig machten.

(1) Es wurden bei der Einwirkung von Kalium auf Zimmtsäuremethylester drei Körper erhalten, die alle gut kristallisierten [5]); stets ein Körper vom F = 204° C und meistens ein Körper F = 175° C, selten einer vom F = 130°C. Letztere kamen (bis auf geringe Spuren) niemals gleichzeitig vor, sondern schienen einander auszuschließen. Versuche, sie in einander umzulagern durch Erhitzen mit und ohne Piperidin, verliefen ergebnislos. Die Behandlung mit Alkalien führte zu nicht kristallisierbaren Harzen. Die Verbrennungen, Molekulargewichtsbestimmungen etc. zeigten, daß wir es mit hochmolekularen Stoffen zu tun hatten, die aber keine Derivate der Diphenyladipinsäure bezw. der Dibenzylbernsteinsäure waren. Damit hatten sie für unsere Zwecke kein Interesse mehr. Zum Versuch, ihre Entstehung zu erklären, kann man die Arbeiten von Michael [6]) und Pechmann [7]) heranziehen. Diese stellten bei Einwirkung von Na-Aethylat auf Zimmtsäuremethylester und Crotonsäuremethylester die Bildung von hochmolekularen Stoffen fest. Dies kann auch bei uns eintreten, sobald die Möglichkeit einer K-Alkoholat-Bildung bei unserer Reaktion feststeht. Sollte nämlich das Kalium nicht die Doppelbindung angegriffen haben, sondern unter H-Substitution ein K-Enolat sich gebildet haben, so ist die Abspaltung von K-Alkoholat, wenn auch nur in Spuren, immerhin möglich und damit die Bildung von hochmolekularen Stoffen. Aber auch ohne das Auftreten des freien Alkoholats ist ihre Bildung wahrscheinlich, wenn wir die Scheibler'sche Theorie der Acetessigestersynthese zu Grunde legen. Bereits Kalium als solches ist ein wirksames Agens der Kon-

---

[4]) Siehe Reduktion von Cumarin zu $\beta\beta$-Tetrahydrodicumarsäure: Fries und Fickewirth A *362*, 30 (1908).

[5]) Die eingeklammerten Zahlen am Rand zeigen die fortlaufend nummerierten Versuche an, auf die sich der Text bezieht.

[6]) Michael B *33*, 3766 (1900). [7]) Pechmann B *33*, 3766 (1900).

densation. Bei Zugrundelegung dieser Auffassung würden sich meine Versuche mit denen von Michael und Pechmann praktisch decken. Es ist wahrscheinlich eine Art Acetessigesterkondensation eingetreten, da Zimmtsäure bezw. Zimmtester mit Wasser etc. nicht zurückgewonnen werden konnte.

Will man das Auftreten einer derartigen Kondensation verhindern, so müßte die nach Scheibler nötige Trennung der zweiten Molekel in die alkoholische Komponente und den Restkörper, die zum Herantritt an die Doppelbindung des K-Enolats nötig ist, unterbunden werden. Dies stand zu erwarten, wenn man den Phenylester zu Grunde legt, denn die Gruppe —OC_6H_5 sitzt viel zu fest, um sich vom Restkörper C_6H_5—CH=CH—CO— zu lösen. Tatsächlich ist ja auch die Acetessigestersynthese mit Essigsäurephenylester nicht möglich. [8]) Diese Ueberlegung wurde Ursache, daß vom Zimmtsäuremethylester abgegangen wurde zum Zimmtsäurephenylester..
(2) Meine Annahme erwies sich als richtig, denn es unterblieb jegliche Bildung hochmolekularer Produkte.

Die Einwirkung von Kalium erfolgte stürmisch unter Erhitzen,
(8) ohne daß es möglich war, Wasserstoffentwicklung zu beobachten. Das erhaltene Produkt ist gegen Feuchtigkeit hochempfindlich und
(3,4,5) wird durch H_2O, NaOH, HCl übereinstimmend in Zimmtsäure und
(6) Phenol zerlegt. Einleiten von CO_2 in der Hoffnung, daß es sich zwischen Kalium und die Restmolekel zu einer Carbonsäuregruppe an-
(7) lagern würde, erwies sich als erfolglos. Die Einwirkung von C_2H_5Br ergab im Autoklaven zimmtsaures Kalium, Phenetol und Schmieren. Vergleiche hier Scheibler [9]), der den Phenylessigsäure-äthylester mit K behandelte und im K-Enolat das K erfolgreich durch C_2H_5Br ersetzte. Ein orientierender Vergleichsversuch von mir mit
(9) Phenylessigsäure-Phenylester-Enol-Kalium entsprach vollständig dem Zimmtsäure-Phenylester-Versuch. Somit scheint auch hier die Phenylgruppe von Bedeutung zu sein.

Aus diesen genannten Versuchen ergibt sich, daß die Einwirkung von Kalium auf Zimmtsäure-Phenylester zum K-Enolat führt. Das gleiche können wir somit auch vom Methylester-Versuch annehmen und seine Ergebnisse als relativ geklärt ansehen. Hinweisen möchte ich an dieser Stelle noch kurz auf die Theorie von Willstätter [10]) über die Wirkung von Na-Amalgam. Wenn Na-Amalgam der Einwirkung von Na und darauffolgender Zersetzung mit Wasser gleichkäme, so könnte man niemals Zimmtester mit Na-Amalgam zu Hydrozimmtestern reduzieren. Es würde bei Zugrundelegung von Willstätters Theorie sich, wie wir nachgewiesen haben, das Enolat bilden und dieses würde sich bei Einwirkung von H_2O zu Zimmtsäure und Phenol zersetzen; bezw. wenn alphat. Ester genommen wären, würde man hochmolekulare Stoffe erhalten, die sich mit Wasser nicht zu Hydrozimmtestern zersetzen würden. (s. o.).

Die Einwirkung eines zweiten Mols K auf das Enolat gehört nicht mehr zu unserer Aufgabe, da ein Enolat die Messung des Einflusses von COOR ausschließt, weil die ursprüngliche Gruppierung nicht mehr vorhanden, sondern wahrscheinlich C_6H_5—CH=C=C

[8]) Perkin und Hodgkinson Soc. 37, 487 (1880).
[9]) Scheibler B 60, 564 (1927).
[10]) Willstätter B 61, 871 (1928).

(10) (OK) OC_6H_5. Tatsächlich ergab ein derartiger Versuch nur Humussubstanzen.

Aus diesem Grunde wurde die Weiterverfolgung der Einwirkung von Kalium auf die Zimmtsäureester aufgegeben (siehe auch Schlenk's [11]) Ergebnisse, die erst nach Inangriffnahme der Arbeit bekannt wurden). Es wurde zur Anlagerung von Wasserstoff übergegangen.

N. B. Ein Versuch mit Crotonsäurephenylester brachte nichts
(11) Neues.

Die Anlagerung von Wasserstoff an die Zimmtsäureester.

Die Anlagerung von Wasserstoff erfolgte nach Henle [12]) und Vogel [13]) durchweg in feuchtem Aether durch Al/Hg (Al-Amalgam). Für unsere Versuche war es von Bedeutung, ob das Amalgam irgendeinen Einfluß auf die Entstehung der Produkte, insbesondere ihr Verhältnis untereinander ausübt. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Versuchen über die Wirkungsweise der Amalgame unternommen.

(12) Versuche mit Aluminium, das mit Cu, Zn, Fe oder PbO_2 aktiviert war, ergaben wohl Wasserstoffentwicklung, irgendwelche Reduktionsprodukte konnten aber nicht ermittelt werden. Ferner wurden andere Amalgame, wie Magnesiumamalgam untersucht, bei dem die Bildung von dimolekularem Produkt nicht festgestellt werden
(13) konnte, desgleichen bei Cu/Zn Legierung. Man kann somit anneh-
(14) men, daß die stufenweise Reduktion nur mit Al/Hg ausgeführt werden kann. Interessant ist hier der Blick auf die elektrolytische Reduktion und die dort wichtige Ueberspannung am Quecksilber. Die Annahme einer gewissen Verwandschaft beider liegt nahe.

Vielleicht wirken die Amalgame vom Typ Al/Hg als elektrische Elemente, wobei durch geeignete Wahl des zu amalgamierenden Metalles die nötige Stromquelle zu schaffen ist. Andererseits liefern wohl manche Legierungen wie Cu/Zn den nötigen Strom, aber der Wasserstoff besitzt nicht die zur Reduktion nötige Ueberspannung.

Nebensächlich scheint die Konzentration der Lösung zu sein, sowie das Lösungsmittel. Doch wurden Versuche hinsichtlich ver-
,17) schieden starker Amalgamierung unternommen, die diese Frage klären sollten. Die Resultate zeigten einen stets gleichen Prozentsatz zwischen Dihydro- und dimolekularem Produkt. Es sei hier auch auf Henle u. Vogel [14]) hingewiesen. Schließlich wurde noch
(18) Aluminium in Quecksilber gelöst. Dieses Reduktionsmittel ergab nur Dihydro-Produkt, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß das normal dargestellte Al/Hg als Element wirkt und die Aluminium-Quecksilber-Lösung eine Verbindung bildet und elektrisch inaktiv ist. Bei den Amalgamierungsversuchen des Al/Hg zeigte sich, daß das angewandte 0,5 mm Kahlbaum Aluminiumblech sehr unregelmäßig amalgamiert wird. Es wurde daher später stets nach der im Versuchsteil beschriebenen Methode verfahren.

Die gesamten Versuche wurden mit dem Zimmtsäurephenyl-

---

[11]) Schlenk A 463, 9 (1928). [12]) Henle A 348, 19 (1906).
[13]) Vogel Soc. 1927 I 597, Soc.1930, 2148—54.
[14]) Vogel Soc. 1930 II 2148—54.

ester unternommen wegen seines in Aether unlöslichen dimolekularen Produktes, das leicht nachgewiesen werden kann. Bei der Aufarbeitung der Versuche ergab sich eine ganz bestimmte Methode als am genauesten für unsere Zwecke, die bei allen anderen Versuchen später genau innegehalten wurde. Die Beschreibung der Methode, sowie ihre experimentelle Begründung ist dem praktischen Teil dieser Arbeit als Vorwort vorausgeschickt.

Es wurden nachstehende Zimmtsäureester reduziert und auf ihren Prozentsatz an Dihydro- und dimolekularem Produkt geprüft. Maßgebend für die Auswahl der Ester war eine möglichst vielseitige und umfassende Aenderung des X in der Gruppe —COOX=R. Es wurde dadurch eine möglichst große Aenderung in dem Valenzeinfluß der Gruppe R erhofft.

Untersuchter Ester.	Lfd. Nr.	Resultat % Dihy.-Produkt	Resultat % Dim.-Produkt
1. $C_6H_5—CH=CH—COOCH_3$	20	75	25
2. $C_6H_5—CH=CH—COOCH_2—CH_3$	21	60—65	35—40
3. $C_6H_5—CH=CH—COOCH_2—CH_2—CH_3$	22	65—70	30—35
4. $C_6H_5—CH=CH—COOCH(CH_3)_2$	23	60—65	35—40
5. $C_6H_5—CH=CH—COOCH_2—CH_2—CH_2—CH_3$	24	75	25
6. $C_6H_5—CH=CH—COOCH_2CH(CH_3)_2$	25	75—80	20—25
7. $C_6H_5—CH=CH—COOC(CH_3)_3$	26	75—80	20—25
8. $C_6H_5—CH=CH—COOCH(CH_2—CH_2)_2CH_2$	27	75	25
9. $C_6H_5—CH=CH—COOCH_2$ | $C_6H_5—CH=CH—COOCH_2$	28	60—65	35—40
10. $C_6H_5—CH=CH—COOCH_2—C_6H_5$	29	60—65	35—40
11. $C_6H_5—CH=CH—COOCH_2—CH_2—C_6H_5$	30	65	35
12. $C_6H_5—CH=CH—COOCH_2—CH_2—CH_2—C_6H_5$	31	85	15
13. $C_6H_5—CH=CH—COOC_6H_5$	19	35	65
14. $C_6H_5—CH=CH—COOC_{10}H_7$ (β-Naphtyl)	32	20—25	75—80
15. $C_6H_5—CH=CH—COOH$		97	3

Ein früherer Versuch außerhalb der Reihe und nicht zu diesem Zweck.

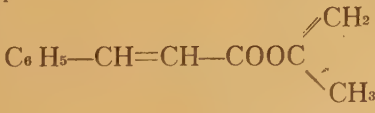
Die Resultate zeigen grundsätzlich folgendes Bild: Alle aliphatischen sowie gemischt aromatischen Ester zeigen dieselben Werte, wenigstens überwiegt die experimentelle Fehlergrenze (10%) evtl. Differenzen in den Ausbeuten. Die aromatischen Ester zeigen gegenüber den aliphatischen und gemischt aromatischen Estern einen beträchtlichen Unterschied. Auch untereinander differieren sie stark, es läßt sich dies ziemlich genau feststellen, da nur geringe Schmieren auftreten und die Resultate eine große Konstanz aufweisen, während die Differenzen unter den aliphatischen und gemischt aromatischen durch Destillationsverluste etc. entstanden sind. Wir erhielten z. B. vom Zimmtsäure-Methylester einmal 75% Dihydro-Produkt, obgleich H e n l e u. V o g e l übereinstimmend 60—65% fanden, eine Ausbeute, die ich nie erreicht habe. Ich mußte meist feststellen, daß die Löslichkeit der dimolekularen Ester in den Hydrozimmtestern eine gewisse Rolle spielt, wenigstens scheint mir die Trennung von Hydrozimmtester und der niedrigschmelzenden Form der Diphenyladipinsäureester, die sich beim Destillieren leicht zersetzen, durch Destillation nicht einwandfrei. Je vollständiger bei der Aufarbeitung 100% erreicht werden, desto ungünstiger stellte sich der Wert an dimolekularem Produkt. Im Gegensatz zu den aliphat. und gemischt aromat. Estern fällt auch hier die große Konstanz der Resultate bei den aromatischen Estern auf.

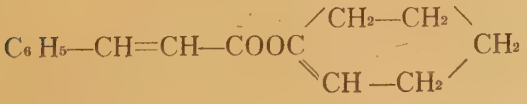
Vergleicht man die aliphatischen und gemischt aromatischen Ester mit den aromatischen Estern, so kommt man zu dem Schluß, daß nur die erste Stelle hinter der Gruppe—COO—, die ich als X^1 bezeichne, von Bedeutung ist. (Vgl. Tabelle Nr. 1, 13, 14, 15). Was auf X^1 folgt, erstreckt seinen Einfluß nicht mehr bis zur Doppelbindung, weder direkt noch indirekt durch Beeinflussung von X^1. (Siehe Nr. 13 und 10 sowie 1—12).

Beachtlich ist, daß der Cyclohexanylester als rein aliphatischer Ester anzusehen ist. Hierbei erhebt sich die Frage, woran es liegt, daß die aromatischen Ester soviel höhere Ausbeuten zeigen. Es bestehen folgende Möglichkeiten:

a. der Ring
b. das tertiäre C als X^1
c. das tertiäre C als X^1 mit gleichzeitiger Doppelbindung
d. das Volumen
e. die Polarität
f. die Feldstärke der Kraftfelder der Molekülvalenzen.

a. muß auf Grund Versuch 8 verneint werden,
b. desgleichen auf Grund Versuch 7.
c. Es wurde versucht, solche Ester der Zimmtsäure herzustellen, wie sie bei der Benzoesäure u. a. zahlreich bekannt sind, und zwar die Ester





aus Zimmtsäurechlorid und Aceton bezw. Cyclohexanon bezw. ihren Na-Verbindungen. Im letzteren Fall entstand zwar Kochsalz, aber in keinem Fall gelang die Reindarstellung der Ester, wie sie für meine Zwecke nötig ist. Die Polymerisationsneigung dieser Körper scheint durch die Doppelbindung der Zimmtsäure bedeutend gesteigert zu sein. Ein Versuch mit den Ketonestern mußte daher leider aufgegeben werden.

d. Muß verneint werden bei Vergleich von 8 mit 13, denn das Volumen von 8 ist eher größer als das von 13.

e. Muß verneint werden bei Vergleich von 13 mit 14, denn die Polarität des Phenols ist größer als die des β-Naphtols.

f. Unter diesem Begriff versteht man die Einflüsse der durch die Atomverkettung entstandenen Molekülvalenzen. Auf sie scheint mir die Verschiedenheit der Ester zurückzuführen sein, sowie auch die Eigenart der aromat. Ringe, insbesondere die Fähigkeit, die Energie des Ringes auf das C-Atom zu übertragen, das die Außenbindung trägt. Die aromat. Ester greifen mit voller Energie und Feldstärke des Ringes in dem Punkt X^1 ein, das kann kein anderer Ester. Interessant ist hier der Vergleich von 15, 1, 13, 14.

X^1 ist d e r wichtige Punkt, was hinterher kommt, ist unwesentlich; daher kann man nur solche Ester vergleichen, in denen X^1 geändert wird.

Erwähnt sei ferner, daß Versuche Styrol und Cinnamyl-Methyläther zu reduzieren nach unserer Methode nicht gelangen. Ein Beweis, daß C_6H_5 in konjugierter Stellung zu einer Doppelbindung dieser bei Reduktion mit Al/Hg nicht die Eigenschaften einer konjugierten Doppelbindung verleiht im Gegensatz zu der —CO-Grupe, die ein konjugiertes $>C=C<$ ersetzen kann. Hieraus glaube ich ableiten zu können, daß der Einfluß der —CO-Gruppe valenzchemisch größer ist als der der C_6H_5 Gruppe.

Bei der Reduktion der Zimmtester war ich zu der Ueberzeugung gekommen, daß 1,2 Addition eintritt auf Grund folgender Betrachtungen. *) Der Grund für eine evtl. Anlagerung von H an O statt an C wäre die größere Aktivität oder Ungesättigtheit. Es ist dieselbe Kraft, die die Ketone mehr oder weniger enolisieren läßt. Daher kann man die Enolisierung als ein gewisses Maß für die Aktivität des O-Atoms ansehen. Ein Körper, der stark enolisiert und evtl. sogar eine faßbare Enolform besitzt, wird leichter Wasserstoff an diesem O anlagern als ein Körper, der überhaupt nicht enolisiert.

Die gesättigten Ketone enolisieren mehr oder weniger stark. Ihre Reduktion zu Pinakonen beweist, daß H zuerst an das O geht und darauf am C der Brückenschlag eintritt. Ungesättigte Ketone enolisieren bedeutend weniger. Es ist auch nicht möglich gewesen, sie zu ungesättigten Pinakonen zu reduzieren, sondern, wenn überhaupt H zuerst an das O angelagert wird, so findet eine sofortige Verlagerung statt zu 1,2 Hydrierung bezw. Brückenschlag am C_1 zu gesättigten Diketonen.

Bei den gesättigten Säuren und Estern war gleichfalls eine entsprechende dimolekulare Reduktion zu 1,2 Diketonen oder 1,2 Dioxyverbindungen von dem Typ

---

*) Siehe Nachtrag am Ende des theoretischen Teils. (Seite 14)

$CH_3—CH_2—C=O$ $CH_3—CH_2—CH(OH)$
| bezw. |
$CH_3—CH_2—C=O$ $CH_3—CH_2—CH(OH)$ unbekannt, desgleichen bei den ungesättigten Säuren und Estern. Es tritt stets bei letzteren ein monomolekulares Dihydroprodukt oder ein dimolekulares Dihydro-Produkt auf. Es schien mir auch höchst zweifelhaft, daß z. B. bei einer Säure mit einem freien dissociierenden H überhaupt noch ein zweites H in statu nascendi an die COOH Gruppe auch nur vorübergehend angelagert werden kann. Ich glaubte daher bei ungesättigten Säuren und Estern die Wahrscheinlichkeit einer 1,4 Addition von H verneinen zu müssen; die Gruppe COOR hätte wohl noch stark auflockernde Eigenschaften, aber Wasserstoff könne sie nicht aufnehmen. Daher schien mir bei ungesättigten Estern und Säuren 1,2 Addition des H_2 vorzuliegen, die durch Aenderung der Estergruppe R in COOR dahingehend beeinflußt wird, wie ich in vorstehender Arbeitshypothese ausgeführt habe.

Gleichzeitig mit diesen Versuchen liefen in diesem Laboratorium Versuche von Stoermer u. Schulz über die Reduktion von Estern zu Alkoholen durch Aluminiumisopropylat (Schulz Dissertation 1931). Hierbei hat es sich herausgestellt, daß die von Meerwein für unmöglich angesehene Reduktion[15]) doch gelingt. Insbesondere gelang auch die Reduktion von Zimmtester und Crotonsäureester zu den entsprechenden Alkoholen. Damit ist erwiesen, daß auch in ungesättigten Estern nur die -CO-Gruppe reduziert werden kann. Dies zeigt, daß die CO Gruppe in COOR durchaus aktiv ist entgegen meiner früheren Annahme, und es kann auf Grund dieser Versuche eine 1,2 Addition von Wasserstoff an die Zimmtsäure-Ester nicht mehr als sicher angenommen werden. *)

Den Tatsachen am nächsten zu kommen scheint mir folgender Verlauf der Reduktion. H wird zuerst durch die Aktivität des O aufgenommen in die Molekel, aber bevor es zu einer Valenz ähnlichen Bindung kommt, machen sich bereits die Kräfte bemerkbar, die die Verlagerung des H zum C_2 hervorrufen und das H wird innerhalb des Bereiches der Valenzkraftfelder zum C_2 wandern, wo es mit einer vollen Valenz gebunden wird. Legt man Burtons Theorie [16]) zu Grunde, so wird vielleicht nur das erste Proton diesen Weg zurücklegen, während die Aufnahme der Electronen bereits direkt an C_2 erfolgt.

Was die Auswertung unserer Versuche anbetrifft, so müßte man, ganz gleich ob vollständige H-Anlagerung am O vorliegt oder nur flüchtige wie soeben ausgeführt, eine 1,4 Addition als möglich annehmen. In diesem Falle bedeutet die Aenderung der Estergruppe COOR in X^1 eine mehr oder weniger große Aenderung des Einflusses der Gruppe CO durch die OX^1 Gruppe. Dies kann sich folgendermaßen auswirken. Entweder es wird, wie Conant [17]) ausgeführt hat, die Aktivität der CO Gruppe zur Aufnahme von H (reversible Reduktion) beeinflußt, oder aber die Geschwindigkeit der Verlagerung des H vom O zum C (irreversible Reduktion). Ich schließe mich Conant an, der letzteren Fall für die ungesättigten 1,4 Diketo-

---

[15]) Meerwein A 444, 224, Anmerkg. 3 (1925).
[16]) Burton und Ingold C 1929 II 2767 Soc. 1929. 2022.
[17]) Conant Soc. 49, 1087 (1927).

ne für vorwiegend hält. Die Aenderung der Gruppe OX^1 käme somit einer Enolisierungsänderung der Estergruppe gleich und die verschiedenen Resultate an dimolekularem Produkt hängen von der Geschwindigkeit der Ketonisation ab. Bei einer sehr schnellen H-Wanderung (Ketonisation), wie man sie in der Zimmtsäure annehmen muß, entsteht wenig dimolekulares Produkt, während man bei den aromatischen Estern dementsprechend eine langsamere Ketonisation und somit größere Enolisierungsneigung annehmen muß. Die Resultate, daß die aliphatischen und gemischt aromatischen Ester untereinander gleich wirken und anders als die aromatischen Ester, entsprechen dieser Anschauung durchaus.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß wohl mit genügend feinen Methoden eine gewisse Differenzierung unter den aliphatischen u. gemischt aromatischen Estern noch festzustellen wäre. Diese Methode kann aber nur eine optische oder elektrische sein. Vielleicht ließe sich aus der elektrolytischen Reduktion an Hand von Aufstellungen der zur Reduktion nötigen Stromstärken eine Differenzierung ersehen. Praktische Verwertung in der experimentellen Chemie dürfte sich hieraus nicht ergeben, da die Differenzen zu gering sein werden.

Auch die von mir verwandte Methode, die die Einflüsse von X^1 durchaus feststellen kann, dürfte zu mehr als quantitativ orientierenden Versuchen nicht zu empfehlen sein. Die experimentelle Fehlergrenze ist zu groß, als daß z. B. Differenzen zwischen im Kern substituierten Phenylestern meßbar festzustellen sind.

Wichtig scheint es mir aber, die Aufmerksamkeit mehr als bisher auf die aromatischen Ester zu lenken. Sie geben in vieler Hinsicht ganz anders verlaufende Reaktionen, als wie sie uns von den entsprechenden aliphatischen Estern bekannt sind. Besonders, wenn es sich um Reaktionen handelt, in denen Molekülvalenzen eine entscheidende Rolle spielen wie bei Kondensationen, Polymerisationen, Aufbau von Dikarbonsäuren aus ungesättigten Säuren, sowie zum Verschieben von Gleichgewichten etc. Auch sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß z. B. der Zimmtsäurephenylester beim Be-
(35) lichten mit der Quarzlampe keine Polymerisation zeigt im Gegensatz zu den aliphatischen Zimmtestern.

Nachtrag.

Nach Abschluß dieser Arbeit erschienen Hückels „Theoretische Grundlagen der organischen Chemie“ in der Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig im Juni 1931. Es sei hier besonders auf die Kapitel X und XX über die Thiele'sche Theorie betr. 1,4 Addition an konjugierte Dopelbindungen hingewiesen und insbesondere ihre Anwendung auf das hier untersuchte System $C=C-C=O$.

Praktischer Teil.

Die Anlagerung von Kalium an Zimmtsäureester.

Versuch 1. 1 Mol K + 1 Mol Zimmtsäure-Methylester.

In einem 100 cm ^{3}Schliffkolben (Greiner und Friedrichs) wurde 1,7 g Kalium unter Toluol zerstäubt und in die erkaltete Lösung 7 g Zimmts.-Methylester in Toluol gelöst zugegeben. Beim schwa-

chen Erwärmen am Rückflußkühler im N_2-Strom trat unter Rot-Färbung plötzlich die Reaktion ein. Das Toluol begann zu sieden und schied am Boden weiße Stückchen ab sowie einen blutroten Schleim an den Gefäßwänden. Nachdem in kurzer Zeit alles Kalium verbraucht war (was nur im Lichtkegel einer Bogenlampe festzustellen ist, da die Lösung undurchsichtig), ohne daß H_2-Entwicklung beobachtet werden konnte, wurde nach dem Erkalten feuchter Aether tropfenweise zugeführt.

Ein weißer Bodenkörper schied sich hierbei in großer Menge aus. Darauf wurde Wasser hinzugegeben. Der Bodenkörper löste sich und nach einigem Schütteln war das Wasser blutrot gefärbt, darüber stand die hell gefärbte Toluol-Aether-Schicht. Es wurde jetzt mit verd. HCl angesäuert, wobei die Wasserschicht hellgelb wurde, die Aetherschicht aber sich gleich blieb. Aether und Toluol wurden abgetrennt und abgedampft. Darauf wurde Methanol zugegeben. Es fiel ein weißer Körper vom F = 204°C aus (0,5 g), dieser wurde abfiltriert und das Methanol abdestilliert. Anfangs wurde der Rest im Vakuum bei 0,5 mm destilliert. Es wurde dabei ein bei 140—150° siedendes Harz erhalten, das sofort erstarrte; bis 220° dasselbe Harz nur mit stets dunkel werdender Farbe, später trat Zersetzung ein. Mit Hilfe von Aether wurde aus dem Harz ein Körper vom F = 175°C erhalten. Diesen erhält man bedeutend besser, wenn man, wie später stets getan wurde, nach dem Verdampfen des Methanols mit Aether verreibt. Bei einigen Versuchen wurde an Stelle des Körpers F=175°C ein Körper vom F=130°C erhalten. Er wurde genau so gewonnen wie der vom F = 175°C. Eine Destillation wurde nicht mehr vorgenommen, da sie sich erübrigte.

Eine Ursache in der Versuchsanordnung, die das Entstehen dieser beiden Körper, die einander ausschlossen bis auf geringe Spuren, erklärte, war nicht ersichtlich. Es wurde daher versucht, den Körper F = 130°in den F = 175° umzulagern. Zu diesem Zweck wurde der Körper F = 130° auf 230°C erhitzt, ebenso wurde der Körper F = 175° der Destillation unterworfen. Aber es trat keine Umlagerung ein. Ebenso blieben Versuche, die beiden Körper mit Piperidin im Rohr in der Hitze umzulagern, erfolglos.

Der Körper 204° wurde mit methylalkoholischem Kali zur Verseifung angesetzt, 12 Stunden gekocht und 40 Stunden stehen gelassen. Darauf wurde mit H_2O verdünnt, wobei eine schwach getrübte Lösung entstand. Mit conc. HCl entstand ein weißer, amorpher, öliger Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, und mit 10%iger Sodalösung gekocht. Das meiste wurde langsam nach anfänglichem Zusammenballen gelöst bei heftigem Kochen. Beim Ansäuern wurde wiederum ein flockiger, öliger, weißer Niederschlag erhalten, der nach dem Abtrennen der Lösung fest wurde. Versuche, ihn aus Wasser, Alkohol etc. zur Krystallisation zu bringen, schlugen fehl.

Der Körper 130°, der selten erhalten wurde und von dem nur geringe Mengen vorlagen, wurde ebenso verseift. Er schied beim Ansäuern und Erkalten Nadeln aus. Diese hatten einen höchst unscharfen Schmelzpunkt.

Zusammensinken bei 75°—80°C
Klares Schmelzen bei 155°—160°C.
Bei 145°C trat Gasentwicklung auf.

Semicarbazone wurden von beiden Körpern nicht erhalten.

Die Verbrennung des Körpers F = 204° ergab 78% C, 6% H und 16% O. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 326 in Naphtalin.

Die Verbrennung des Körpers F = 130°C ergab 77% C, 7% H und 16%O. Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben - 526 in Naphtalin. Die Ergebnisse der Verbrennungen und Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß es sich um hochmolekulare Stoffe handelt, die keine einfachen Abkömmlinge der Zimmtsäure oder ihrer dimolekularen Produkte sein können.

Versuch 2. 1 Mol Kalium + 1 Mol Zimmts.-Phenylester

13 g Zimmtsäure-Phenylester und 2,5 g Kalium (unter Toluol zerstäubt) wurden bei gleicher Versuchsanordnung wie Versuch 1 zur Reaktion gebracht. Die Reaktion setzte wie dort sofort ein und war innerhalb 20 Sec. beendet. Die ersten beiden Versuche wurden wie folgt aufgearbeitet.

Es hatte sich ein Bodenkörper gebildet. Die gesamte Lösung wurde mit H_2O zersetzt, mit verd. HCl angesäuert und die Toluolschicht abgetrennt. Das Toluol wurde abdestilliert, der Rückstand mit Aether und NaOH geschüttelt, wobei die Lauge dunkelbraun wurde. Die Aetherschicht wurde abgetrennt und der Aether verdampft. Der Rückstand wurde mit Methanol gelöst, und die Lösung mit Wasser gefällt. Es wurden Flocken vom F = 75° erhalten. (1,6 g Zimmts.-Phenylester).

Die NaOH-Schicht wurde mit HCl angesäuert und ausgeäthert. Der Aether wurde verdampft. Der gereinigte Rückstand ergab Krystalle vom F = 133°C (Zimmtsäure). Die Reinigung erfolgte durch mehrfaches Umfällen aus Sodalösung sowie Kochen mit Tierkohle. Es wurden ferner große Mengen Phenol erhalten.

Die anderen Versuche wurden zur direkten Gewinnung des Bodenkörpers nach der Reaktion mit Aether verdünnt, oder es wurde schließlich statt in Toluol ganz in Aether gearbeitet. Hierbei wurden die Nebenprodukte fast ganz zurückgedrängt und die K-Verbindung, die in Aether unlöslich ist, rein gewonnen.

Versuch 3—7.

Mit der in Versuch 2 beschriebenen K-Verbindung wurden folgende Versuche gemacht, die zur Feststellung der örtlichen Stellung des Kaliums in der Zimmtsäure-Ester-Molekel dienen sollten.

Versuch 3.

Es wurde die K-Verbindung mit Wasser geschüttelt, wobei vollständige Lösung eintrat. Beim Ansäuern fiel ein Gemisch von Zimmtsäure und Phenol aus, was nur schwierig zu trennen war, da Spuren Phenol eine gute Krystallisation der Zimmtsäure verhindern.

Versuch 4.

Die K-Verbindung wurde mit verd. Natronlauge geschüttelt. Es trat vollständige Lösung ein. Beim Ansäuern wurde wie bei Versuch 3 Zimmtsäure und Phenol erhalten.

Versuch 5.

Die K-Verbindung wurde mit conc. Salzsäure versetzt; es trat sofortige Zersetzung und Abscheidung von einem Zimmtsäure-Phenol-Gemisch ein.

Versuch 6.

Etwas K-Verbindung wurde in trockenem Toluol, später trockenem Aether aufgeschwemmt und CO_2 eingeleitet. Es trat trotz Erwärmen anscheinend keine Reaktion ein. Zersetzung mit Wasser ergab Zimmtsäure und Phenol.

Versuch 7.

8 g K-Verbindung wurden 5 Stunden lang mit 2 g C_2H_5 Br gekocht. Es trat Reaktion ein. Darauf wurden 3 g K-Verbindung mit überschüssigem C_2H_5Br im Einschlußrohr auf dem Paraffinbad 4—5 Stunden auf 150°C erhitzt. Es blieb ein fester Körper zurück. Das ganze wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt und ergab Zimmtsäure und Phenol.

4 g K-Verbindung wurden mit C_2H_5Br in Aether im Autoklaven 6 Stunden auf 150°C erhitzt. Es wurden erhalten: 3,5 g Zimmts. Kalium, die im Aether ungelöst waren, und im Aether 1,5 g Phenetol; ferner etwas Bromäthyl zurück, sowie Schmieren.

Versuch 8.

Es wurde versucht, den im Versuch 2 evtl. frei werdenden Wasserstoff durch Verbrennung zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde der austretende Stickstoffstrom durch ein Verbrennungsrohr mit glühenden Kupferspänen mit Sauerstoff vermengt geleitet, nachdem durch Vorlagen von conc. H_2SO_4, $CaCl_2$-Rohr und Eiskühlung alle etwaigen organischen Bestandteile entfernt waren. Es gelang nicht, Wasserstoff nachzuweisen, was aber keineswegs gegen seine Entstehung spricht, da die Diffusion bei vielen Dichtungen groß ist, zumal der Gasstrom unter einem erheblichen Druck stand wegen der vorgelegten Apparatur.

Versuch 9. 1 Mol Kalium + 1 Mol Phenylessigsäure-Phenylester.

3 g Kalium wurden mit 16 g Ester im Schüttelapparat im N_2-Strom zur Reaktion gebracht. Die Reaktion setzt selbständig ein, in ca 3 Min. ist sie beendet. Es wurde noch ½ Std. gekocht, worauf in die kochende Lösung 20 g C_2H_5Br zugegeben wurde. Die Lösung wurde leicht gefärbt. Darauf wurde von einem Bodenkörper (8,0 g) abfiltriert.

Die vom Bodenkörper befreite ätherische Lösung wurde destilliert. Hierbei wurden erhalten: Phenol, Phenetol und Phenylessigsäure, sowie etwas unveränderter Ester.

Die 8 g Bodenkörper wurden im Autoklaven unter Aether mit 10 g Bromäthyl ca. 5 Std. auf 150°C erhitzt. Es wurden erhalten: Phenetol, Phenylessigsäure sowie eine Fraktion, die zwischen 91°C und 95°C siedete. Das Produkt bildete weder ein Semicarbazon, noch ließ es sich verseifen.

Phenetol wurde nach Autenrieth B 39, 4099 (1906) mit PCl_5 als p-Chlor-Phenetol identifiziert.

Versuch 10. 2 Mol Kalium + 1 Mol Zimmtsäure-Phenylester.

17 g Ester und 6 g Kalium wurden in der Schüttelmaschine im N_2-Strom unter 150 cm^3 Benzol zur Reaktion gebracht. Die Reaktion setzte bei Erwärmen ein, verlief dann stürmisch in ca 25 Sec. Darauf wurde 18 Stunden bei 40°C weiter geschüttelt, bis kein Ka-

lium mehr wahrzunehmen war. Die letzten 2 Std. wurde bis auf 60°C mit der Temperatur hinaufgegangen.

Die abgekühlte Lösung wurde mit Methanol zersetzt und Salzsäure eingeleitet bis zur Sättigung. Es wurde darauf 1 Nacht stehen gelassen zur Bildung des Methylesters. Es wurde der Ester gebildet, um bei der folgenden Destillaton die Zimmtsäure rein heraus zu gewinnen.

Dann wurde Methanol und Benzol abdestilliert. Es wurde bei 2 mm im Stickstoffstrom weiterdestilliert.

1. Fraktion bei Kp. 43°—47°C (Phenol)
2. Fraktion bei Kp. 80°C (F=33°C Zimmts.-Methyl-Ester.)

Darauf wurde im Oelbad auf 250°C erhitzt, worauf Zersetzungsdämpfe auftraten. Die Destillation wurde abgebrochen. Der Rückstand wurde nach und nach in Methanol gelöst und mit Petroläther gefällt. Es wurden amorphe Flocken erhalten. Eine Verseifung mit methylalkoholischem Kali schlug fehl, ebenso alle Krystallisationsversuche. Der Körper sah grau-braun aus und hatte das Aussehen von Humussubstanz.

Versuch 11. 1 Mol Kalium + 1 Mol Crotonsäure-Phenylester.

12 g Crotonsäure-Phenyl-Ester und 3 g Kalium wurden in Toluol im N_2-Strom geschüttelt. Die Reaktion trat sofort ein. Bis zur vollständigen Lösung des Kaliums wurde etwas gekocht. Darauf wurde mit conc. Salzsäure zerlegt, mit Soda alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherschicht wurde destilliert und ergab ein Oel vom Kp. 239°C, das als Crotonsäurephenylester identifiziert wurde. Im alkalischen Rest wurden große Mengen Phenol nachgewiesen, sowie Crotonsäure, die durch sorgfältiges Ausäthern der angesäuerten Lösung und Veresterung mit Methanol als Crotonsäure-Methylester identifiziert wurde.

Die Anlagerung von Wasserstoff an Zimmtsäureester.

Versuch 12.

Geätztes Aluminiumblech wurde mit Lösungen von H_2SO_4, $PbNO_3$, $FeSO_4$ u. $ZnSO_4$ mit einer Schicht von Cu, PbO_2, Fe bezw. Zn überzogen und in eine ätherische Esterlösung von 1 g Estergehalt gebracht. Es trat überall Wasserstoff-Entwicklung ein. PbO_2 wurde zu gelbem PbO reduziert. Dimolekulares Produkt trat nicht auf.

Versuch 13.

1 g Zimmts. Phenylester wurde in Aether gelöst und in ein Reagenzrohr gebracht, in dem sich mit HgCl aktivierte Magnesiumspäne befanden. Es trat gute Wasserstoff-Entwicklung ein, jedoch konnte die Bildung von dimolekularem Produkt nicht beobachtet werden.

Versuch 14.

Zinkstaub wurde mit einer Kupfersulfat-Lösung verkupfert und in eine ätherische Esterlösung eingetragen und am Rückflußkühler gekocht. Es trat wohl Wasserstoffentwicklung auf, jedoch konnte die Bildung von dimolekularem Produkt nicht beobachtet werden.

Versuch 15.

Da es sich gezeigt hat, daß die Amalgamierung des Alumini-

ums von einer gewissen Bedeutung auf die Ausbeuten an dimolekularem Produkt zu sein scheint, so wurden folgende 4 Versuche angesetzt. In 4 Kolben mit je 200 cm³ Aether und je 18,5 g Ester, sowie der gleichen Menge an Al-Blech wurden hineintitriert von einer 0,5%igen HgCl Lösung:

a—0,5 cm.	H_2-Entwicklung war	keine
b—1,0 cm.		kaum sichtbar
c—3,0 cm.		gut
d—6,0 cm.		stark

Alle Kolben wurden mit Wasser so aufgefüllt, daß sie denselben Wassergehalt hatten.

Bei c und d schied sich auf dem Blech stellenweise eine dicke gelbe Krystallkruste ab (hochschmelzender dimolekularer Ester). Da die Amalgamierung aber ungleichmäßig war, wurde zu einer alkoholischen Lösung übergegangen, da die wässerige nicht vollständig in Aether aufgenommen wurde.

Versuch 16.

12 Reagenzgläser wurden gleichmäßig mit Aether gefüllt und je 1 g Phenylester darin aufgelöst. Darauf wurden 12 weitere Gläser versetzt mit einer 4%igen. alkoholischen Sublimatlösung und einem in allen Gläsern gleich großen Aluminiumblech. Von der Sublimatlösung erhielt

Glas	1. — 0,1 cm³	Alle Gläser wurden durch Auffüllen mit Aethylalkohol auf denselben Alkoholgehalt gebracht.
„	2. — 0,2 „	
„	3. — 0,5 „	
„	4. — 0,7 „	
„	5. — 1,0 „	
„	6. — 1,5 „	
„	7. — 2,0 „	
„	8. — 3,0 „	
„	9. — 4,0 „	
„	10. — 5,0 „	
„	11. — 6,0 „	
„	12. — 7,0 „	

Es wurde 2 Stunden stehen gelassen und zum Schluß kurz erhizt und wiederum ½ Std. stehen gelassen. Darauf wurde der Alkohol abgegossen in 12 Gläser und durch Verdünnen und Ansäuern und durch Einleiten von H_2S festgestellt, daß alle noch mehr oder weniger Sublimat enthielten. Trotzdem wurde die Amalgamierung beendet und statt des Alkohols Wasser auf die Bleche gegossen zur Messung der entstehenden Wasserstoffmengen mit Hilfe eines kleinen aufgesetzten Manometers. Der Vergleich ergab ein vollkommen ungleichmäßiges Bild von der Aktivität der Bleche, das mit der angewandten Menge an Sublimat nichts zu tun hatte. Das Wasser wurde abgegossen und die Bleche in die 12 mit Aether gefüllten Gläser geworfen. Die Reduktion setzte entsprechend den gemessenen Wasserstoffdrucken ein. Dabei stellte es sich heraus, daß alle Bleche trotz der Verwendung von alkoholischer Sublimatlösung nicht gleichmäßig amalgamiert waren. Daher wurde versucht, eine Methode zu finden, die eine absolut gleichmäßige, hochaktive Amalgamschicht ergibt. Diese wurde gefunden, in dem man geätzte Al-Bleche mit einer alkoholischen Paste von HgCl und Hg mit Hilfe

eines Korkens abreibt, wobei starke Erhitzung auftritt, die durch genügenden Ersatz des verdampfenden Alkohols hintenan gehalten wird. Zum Schluß wird in Alkohol und Aether gespült, und anhaftende Quecksilbertröpfchen werden durch scharfes einmaliges Abreiben mit Filtrierpapier entfernt. Die Ausbeuten bei allen 12 Gläsern an dimolekularem Produkt waren dieselben, nur die Zeiten bis zum Reduktionsende waren sehr verschieden.

Versuch 17.

Zur Feststellung, ob die Größe der aktiven Fläche den Reaktionsverlauf verschiebt, wurde ein rundes Aluminiumblech von 10 cm Durchmesser aktiviert und in eine Kristallisierschale von 200—300 cm^3 Aetherinhalt gelegt, in dem 1 g Ester gelöst war. Innerhalb 1 Stunde war der gesamte Ester reduziert, ohne daß größere Mengen Aluminium verbraucht waren, wenigstens war es mit Hilfe einer Handwage nicht festzustellen. Die Wasserstoffentwicklung war gering.

Es wurde festgestellt, daß die prozentuale Ausbeute an dimolekularem Ester sich nicht verschoben hatte, nur die Zeit und der Al-Verbrauch waren herabgedrückt worden.

Versuch 18.

10 g Aluminiumspäne wurden aktiviert und 6 Stunden in Quecksilber am Rückflußkühler gekocht im N_2-Strom. Es wurde alles Aluminium gelöst. Darauf wurde diese Lösung mit einer ätherischen Zimmtsäure-Phenylester-Lösung überschichtet. Nach 2tägigem Stehen war noch nicht der ganze Ester hydriert. Es hatte sich aber nur Dihydrozimmtsäure-Phenylester gebildet. Dimolekulares Produkt konnte nicht nachgewiesen werden. Es entsteht somit nur Dihydroprodukt.

Die angestellten Vorversuche werden ergänzt durch die Versuche von Henle[18]) u. Vogel[19]) über die Auswirkung der Amalgamierung des Aluminiums auf den Reaktionsverlauf. Vogel benutzte Aluminium Folie und hatte somit bei gleichem Gewicht an Al eine bedeutend größere aktive Fläche als Henle. (Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß man das Al/Hg nicht in g, sondern in cm^2 aktivierter Fläche angeben sollte.) Außerdem gibt Vogel das gesamte Wasser in Aether gelöst sofort hinzu. Dadurch wird ein unvergleichlich schnellerer Reaktionsverlauf erzielt, der den Vorteil hat, daß die Schmierenbildung auf ein Minimum herabgedrückt wird. Auffällig ist aber, daß das Verhältnis zwischen Dihydroprodukt und dimolekularem Produkt + Schmieren bei beiden gleich bleibt. Somit ist erwiesen, daß die Aktivität des Aluminiums das Verhältnis von Schmieren zu dimol. Produkt beeinflußt, nicht aber das eigentliche Reaktionsverhältnis Dihydro-Produkt zu Dimol.-Produkt. Hieraus ergibt sich für die Aufarbeitung der Schluß, daß hier, wo es sich darum handelt, das Verhältnis der Reduktionsprodukte zu einander festzustellen, die Schmieren als Dimol.-Produkt zu rechnen sind.

Aus diesen gesamten Versuchen habe ich die nachstehende Versuchsaufarbeitung als für unsere Zwecke am günstigsten angesehen, nachdem feststand, daß keine anderen Produkte als Hydrozimmt-

---

[18]) Henle A 348, 19 (1906).
[19]) Vogel Soc. 1930, 2148—54.

ester und $\beta\beta$-Diphenyladipinsäureester entstanden. Nur beim β-Naphthylester und tert. Butylester wurde teilweise Verseifung zu Zimmtsäure bezw. Hydrozimmtsäure bei der Reduktion beobachtet.

Alle Versuche wurden gleichmäßig mit 20 g Zimmts.-Ester in 500 cm³ Rundkolben mit ca. 450 cm³ Aetherlösung angesetzt, dem teilweise ein kleiner Benzolzusatz zur besseren Lösung zugefügt wurde. Das Al/Hg wurde wie beschrieben gleichmäßig amalgamiert. Es wurden ca 400 cm² Aluminiumblech 0,5 mm Kahlbaum (Merck ist vorzuziehen) aktiviert. Es wurde soviel Wasser zugegeben, wie in Lösung ging und von Zeit zu Zeit wieder ergänzt. Es sollen nach Möglichkeit keine Wassertropfen zu sehen sein. Die Reaktionsdauer war bei allen Versuchen verschieden, auch bei gleichen Estern unter sich. Je nach der Heftigkeit der Reduktion wurde in bestimmten Zeiträumen (ca. 2 mal am Tag) die Baeyer'sche Probe auf ungesättigten Zimmts.-Ester gemacht. Verlief die Probe negativ, so wurde die Aufarbeitung begonnen.

Der Aluminiumschlamm wurde scharf abgesogen und 2—3 mal mit frischem Aether aufgeschlemmt und wiederum scharf abgesogen. Der gesamte Aether wurde auf dem Wasserbad abdestilliert und darauf der Rest in einen 75 cm³ Claisenkolben mit wenig Aether gespült. Dann wurde der Aether vorsichtig abdestilliert und der Rest teils mit, teils ohne Vakuum destilliert. Die Vorlage wurde mit und ohne Destillat gewogen, dasselbe wurde mit dem Claisenkolben und dem darin enthaltenen Destillationsrückstand gemacht. Mit der Temperatur wurde so hoch gegangen, daß der Siedepunkt des angewandten Zimmtesters um 10°C überschritten wurde, wobei genau darauf geachtet wurde, ob auch noch etwa Spuren hiervon destillierten. Der Rückstand wurde als Dimolekular-Produkt gerechnet, das Destillat als Dihydro-Produkt. Es wurde gefunden, daß die Dihydrozimmtester alle 20°—22°C tiefer sieden als die entsprechenden Zimmtester.

Zur Orientierung wurde bei einigen Versuchen, bei denen die Summe aus Destillat und Destillationsrückstand 100% des angewandten Esters nicht erreichte, der Al-Schlamm aufgearbeitet, indem er in 20—25%iger Salzsäure gelöst wurde. Dabei blieb viel Al $(OH)_3$ kolloid-ähnlich ungelöst, ebenso das im Al-Schlamm enthaltene Quecksilber. Dieses wurde durch Zusatz von 10%iger Salpetersäure zur kalten Lösung während stundenlangen Stehens gelöst, wobei die Lösung einen schwach grüngelben Ton annahm. Darauf wurde im Extractionsapparat die ungefähr 1 l betragende Flüssigkeitsmenge ausgeäthert, der Aether verjagt und der Rest zu destillieren versucht. Dies mißlang durchweg, weil die niedrig schmelzenden $\beta\beta$-Diphenyladipinsäureester sich leicht bei Ueberhitzung zersetzen. Tatsächlich gelang es niemals, wesentliche Mengen an Hydrozimmtester hieraus zu gewinnen.

Ueber die bei dem β-Naphthylester sowie besonders dem tertiären Butylester beobachtete Verseifung muß gesagt werden, daß man bei der Destillation des Reaktionsäthers die Hydrozimmtsäure anstatt ihrer Ester fand. Doch ist es trotzdem nicht zu empfehlen, diese durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung vorher herauszunehmen, da damit ein größerer Fehler in die Aufarbeitung hineingetragen als vermieden wird. Die Trennung der Säure von ihren Estern durch Destillation gelingt hier nicht.

Versuch 19.
Zimmtsäure-Phenylester wurde in der beschriebenen Weise reduziert und aufgearbeitet. Aus dem Al-Schlamm wurden bis zu 55% kristallisiertes dimolekulares Produkt gewonnen. Die Destillation ergab 33% Dihydroester.

Versuch 20.
Zimmtsäuremethylester. Zur Destillation gelangten 17 g, davon destillierten 15 g bei 232°C als Hydrozimmts.-Methylester. Es wurde bis zu 5 g Dimolekular-Produkt gefunden, d. h. 75% Dihydro-Produkt.

Versuch 21.
Zimmtsäure-Aethylester. Die Destillation ergab 60—65% Dihydro-Zimmtsäure-Aethylester und zwar von 20 g Zimmts.-Ester 12 g Hydro-Produkt. Der auskristallisierte ββ-Diphenyladipinsäurediäthylester schmilzt bei 117°C.

Versuch 22.
Zimmtsäure-Propylester. Die Destillation ergab 14 g Hydrozimmtsäure-n-propylester, d. h. 70%.

Versuch 23.
Zimmtsäure-iso-Propylester. Die Destillation ergab 11 g Dihydro-Produkt = 63%, einmal 67%.

Versuch 24.
Zimmtsäure-Butylester. Die Destillation ergab 15 g Hydrozimmtsäure-Ester und 4 g Restprodukt, d. h. 75% Dihydro-Produkt.

Versuch 25.
Zimmtsäure-sek.-Butylester. Die Destillation ergab 16 g Hydrozimmts.-Ester, 2 g Rückstand und 1 g kryst. Dimolekular-Ester, d. h. 75—80% Dihydro-Produkt.

Versuch 26.
Zimmtsäure-tert.-Butylester. Die Destillation ergab 75% Dihydroprodukt in Form von Hydrozimmtsäure. Destillationsrest betrug 20%.

Versuch 27.
Zimmtsäure-Cyclohexanylester. Die Destillation ergab 75% Dihydrozimmts.-Ester.

Versuch 28.
Di-Zimmtsäure-Glykolester. Der Ester ist schwer löslich in Aether, daher wurde ein stärkerer Benzolzusatz gemacht. Die Destillation ergab $Kp_{5}mm$ = 238°—240° 12 g Di-Hydrozimmtsäure-Glykolester, sowie 5 g Destillationsrest; d. h. 60% Dihydroprodukt.

Versuch 29.
Zimmtsäurebenzylester. Die Destillation ergab 12—13 g Hydrozimmts.-Ester. Das sind 60% Dihydroprodukt.

Versuch 30.
Zimmtsäure-Phenyläthylester. Die Destillation ergab $Kp_{5}mm$ = 201°—202° 13 g Hydrozimmt.-Ester (F=34°C), d. h. 70% Dihydro-Produkt.

Versuch 31.

Zimmtsäure-Phenylpropylester. Die Destillation ergab $Kp_{8}mm = 205°—207°$ — 17 g Hydrozimmts.-Ester, d. h. 85%. Ein 2. Versuch ergab nur 75% Dihydro-Produkt.

Versuch 32.

Zimmtsäure-β-Naphtylester. Ist in Aether wenig löslich, daher wurde ein geringer Benzolzusatz gemacht. Die Gewinnung des dimolekularen Esters ist relativ einfach. Er wurde bis zu 75% aus dem Al-Schlamm gewonnen. Am besten durch Extraction mit Aceton. Hochschmelzender Ester F = 227°C, niedrig schmelzender Ester F = 155°C. Die Destillation ergab niemals Hydrozimmtester, sondern ein Gemisch von β-Naphtol und Zimmtsäure, die ungefähr bis zu 25% betrugen. Wodurch die Verseifung erfolgt ist, ist nicht ersichtlich. Der angegebene Prozentsatz an dimolekularem Produkt für β-Naphtylester mit 75—80% dürfte daher wahrscheinlich noch höher liegen, nach meiner Ansicht um 90% herum.

Versuch 33.

Cinnamyl-Methyl-Aether. Die Destillation ergab die angewandte Menge quantitativ zurück.

Versuch 34.

Styrol (stabilisiert I. G. Farben). Die Destillation ergab die angewandte Menge unverändert und unpolymerisiert zurück.

Versuch 35.

Zimmtsäure-Phenylester wurde in Quarzgläsern in Benzollösung 3×24 Stunden mit der Quecksilberdampflampe (15 cm Entfernung) belichtet. Bis auf geringe Bräunung trat keine Veränderung ein, bestimmt keine Polymerisation. Dasselbe Resultat lieferte der Zimmtsäure-β-Naphtylester und Zimmts.-2,4,6-Tribomphenylester.

Herrn Privat-Dozent Dr. Fr. B a c h é r spreche ich für die vielen Anregungen, die ich durch ihn erhalten habe, und für das stete Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat, meinen ganz ergebenen Dank aus.

Lebenslauf.

Am 21. Oktober 1905 wurde ich, Friedrich August Ludwig Martin Baltzer, als Sohn des Betriebsinspektors der Ritterschaftlichen Brand-Versicherungsgesellschaft zu Rostock Aug. Baltzer und seiner Frau Luise geb. Schlottmann in Rostock geboren. Ich besitze die Staatsangehörigkeit des Freistaates Mecklenburg-Schwerin und bin evangelisch-lutherischer Konfession. Nach 3jährigem Besuch einer Vorschule trat ich Ostern 1915 in das Realgymnasium zu Rostock ein und legte dort Ostern 1925 mein Abiturientenexamen ab. Vom Sommer-Semester 1925 bis Winter-Semester 1927/28 besuchte ich zum Studium der Chemie die Universität Rostock und bestand dort Winter-Semester 1927/28 das 1. chem. Verbandsexamen. Sommer-Semester 1928 siedelte ich nach der Technischen Hochschule Dresden über. Ab Winter-Semester 1928/29 setzte ich mein Studium an der Rostocker Universität fort und bestand im Sommer-Semester 1929 daselbst mein 2. chem. Verbandsexamen. Daran anschließend bearbeitete ich die vorliegende Dissertation.

Buchdruckerei G. Thiele, Lippstadt i. W.